

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

Appl. No. 09/604,097  
Doc. Ref. AC39

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-110138  
(43)Date of publication of application : 30.04.1993

(51)Int.Cl.

H01L 33/00  
H01L 21/205

(21)Application number : 03-292303

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 12.10.1991

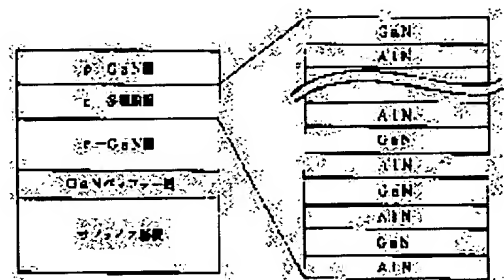
(72)Inventor : NAKAMURA SHUJI

### (54) GROWING METHOD FOR CRYSTAL OF GALLIUM NITRIDE COMPOUND SEMICONDUCTOR AND ELEMENT THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a crystal of p-n junction gallium nitride compound semiconductor excellent in crystallizability.

CONSTITUTION: When a buffer layer represented by general formula  $GaXAl1-XN$  ( $0 \leq X \leq 1$ ) and multilayer film layer, which is obtained when thin-film AlN layers and GaN layers are alternately grown in at least one layer laminated on the buffer layer, are grown on a substrate; the lattice defect of GaN is stopped by the multilayer film layer.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	09.01.1996
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	27.05.1998
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	2985908
[Date of registration]	01.10.1999
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	10-09935
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	26.06.1998
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-110138

(43) 公開日 平成5年(1993)4月30日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 33/00	C	8934-4M		
21/205		7454-4M		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁)

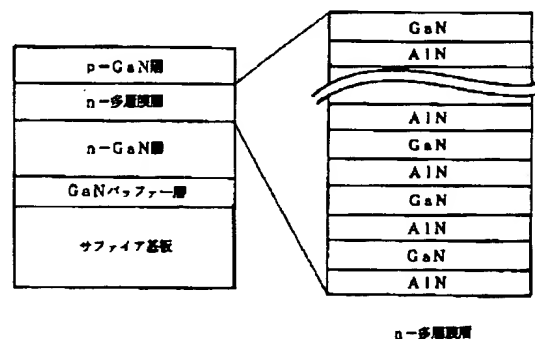
(21) 出願番号	特願平3-292303	(71) 出願人	000226057 日亜化学工業株式会社 徳島県阿南市上中町岡491番地100
(22) 出願日	平成3年(1991)10月12日	(72) 発明者	中村 修二 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法およびその素子。

(57) 【要約】

【目的】 結晶性に優れた p-n 接合窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を得る。

【構成】 基板上に一般式が  $Ga_xAl_{1-x}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) で表されるバッファ層と、その上に積層された少なくとも一つの層に薄膜の AlN 層と GaN 層が交互に成長された多層膜層とを成長させることにより、GaN の格子欠陥を多層膜層で止める。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式が $Ga_xAl_{1-x}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) で表される窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を基板上に積層する結晶成長方法であって、

(a) 基板上に一般式が $Ga_xAl_{1-x}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) で表されるバッファ層を成長させる工程と、

(b) 薄膜の $AlN$ 層と $GaN$ 層とを交互に成長させた多層膜層を成長させる工程とを含むことを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法。

【請求項2】 基板上に一般式が $Ga_xAl_{1-x}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) で表される窒化ガリウム系化合物半導体が積層された素子であって、前記基板上に一般式が $Ga_xAl_{1-x}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) で表されるバッファ層と、その上に積層された少なくとも一つの層に薄膜の $AlN$ 層と $GaN$ 層が交互に成長させた多層膜層を有することを特徴とする素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は青色発光ダイオード、青色発光レーザーダイオード等に用いることのできる窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法および素子に関し、特に窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性を向上させることができる結晶成長方法およびその方法により得られた素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 青色発光デバイスは、II-VI族の $ZnSe$ 、IV-IV族の $SiC$ 、III-V族の $GaN$ 等を用いて研究が進められ、最近、その中でも窒化ガリウム系化合物半導体 [ $Ga_xAl_{1-x}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ )] が、常温で、比較的優れた発光を示すことが発表され注目されている。

【0003】 窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる方法として、有機金属化合物気相成長法（以下MOCVD法という。）、分子線エピタキシー法（以下MBE法という。）等の気相成長法がよく知られている。例えば、MOCVD法を用いた方法について簡単に説明すると、この方法は、サファイア基板を設置した反応容器内に反応ガスとして有機金属化合物ガス（トリメチルガリウム、トリメチルアルミニウム、アンモニア等）を供給し、結晶成長温度をおよそ900℃～1100℃の高温に保持して、基板上に窒化ガリウム系化合物半導体のエピタキシャル層を成長させ、必要に応じて他の反応ガスを供給しながら窒化ガリウム系化合物半導体をn型、p型（p型は未だ実現していない。）に積層する方法である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 MOCVD法、MBE法のように窒化ガリウム系化合物半導体を気相成長させる場合において最も重要なことは、如何に優れた結晶性を有する化合物半導体の結晶を積層するかということである。

2

【0005】 例えば $GaN$ の場合、高温でサファイア基板上に直接エピタキシャル成長を行うと、結晶層の表面状態、結晶性が著しく悪くなるため、高温でエピタキシャル成長を行う前に、まず600℃前後の低温で $AlN$ よりなるバッファ層を形成し、続いてバッファ層の上に、高温でエピタキシャル成長を行うことにより $GaN$ の結晶性が格段に向上することが明らかにされている（特開平2-229476号公報）。また本発明者は先に特願平3-89840号において、 $AlN$ をバッファ層とする従来の方法よりも $GaN$ をバッファ層とする方が優れた結晶性の窒化ガリウム系化合物半導体が積層できることを示した。

【0006】 このように、バッファ層を形成することによって窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性は非常に良くなっているが、例えば、高出力の青色発光ダイオード、青色レーザー等のように極めて優れた結晶性を要求される発光デバイスを実用化するには未だ不十分である。それは、結晶性に優れた層同士のp-n接合が実現できないからである。

【0007】 本発明はこのような事情を鑑み成されたものであり、その目的とするところは高出力青色発光ダイオード、青色発光レーザー等を実用化するために、結晶性に優れた窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を得ることができるその成長方法およびその方法により得られる素子を提供するものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の結晶成長方法は一般式が $Ga_xAl_{1-x}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) で表される窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を基板上に積層する結晶成長方法であって、基板上にまず一般式が $Ga_xAl_{1-x}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) で表されるバッファ層を成長させる工程と、薄膜の $AlN$ 層と薄膜の $GaN$ 層とを交互に成長させた多層膜層を成長させる工程とを含むことを特徴とするものである。基板にはサファイア、 $SiC$ 、 $Si$ 等があるが一般的にはサファイアを用いる。

【0009】 本発明の結晶成長方法を、例えばMOCVD法を用いてサファイア基板のC面に $GaN$ の結晶を成長させる場合について説明する。まず、予め洗浄されたサファイア基板を反応容器内のサセプターに設置し、還元雰囲気中、高周波加熱等でサセプターを1000℃以上に加熱して基板上の酸化物を除去する。加熱後、徐冷し、サセプターの温度を600℃前後にまで下げた後、反応容器内に反応ガスを供給し、まず基板上に $Ga_xAl_{1-x}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) のバッファ層を成長させる。反応ガスは $Ga$ 源として、例えばトリメチルガリウム（TMG）、 $Al$ 源としてトリメチルアルミニウム（TMA）等の有機金属化合物ガス、 $N$ 源としてアンモニアガスをを用いる。バッファ層を成長させた後、サセプターの温度を900℃以上の高温にし、1050℃に保持して、TMGガスとアンモニアガスを流しながら $GaN$ の結晶を

3

成長させる。n型のGa<sub>0.9</sub>N層を得る場合には、通常、これらのガスと共にシランガスを流しGa<sub>0.9</sub>N結晶中にSiをドーピングする。ここで、本発明の多層膜層をn型層中に入れる場合には、そのn型Ga<sub>0.9</sub>N層の成長途中にTMGガス、TMAガスを交互に流しながらGa<sub>0.9</sub>NとAl<sub>0.1</sub>Nの薄膜を積層することによって形成することができる。なお、この多層膜層の成長途中、シランガスは特に流さなくてもよいが、流した方がより結晶性の高いn型層が得られる。多層膜層形成後、再びTMGガス、TMAガス、シランガスを流しn型Ga<sub>0.9</sub>N層を形成する。次にn型Ga<sub>0.9</sub>N層の上にp型Ga<sub>0.9</sub>N層を形成する場合には、TMGガス、TMAガスに加えてジエチルジシラン（DEZ）、シクロペンタジエニルマグネシウム（Cp<sub>2</sub>Mg）ガス等を流してGa<sub>0.9</sub>N層にZnまたはMgをドーピングする。なお多層膜層はこのp型層の成長中に入れてもよい。

【0010】本発明の結晶成長方法において、まず基板の上に成長させるバッファ層は、これから成長させる窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性を向上させるために必ず必要である。その一般式はGa<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N（0 ≤ x ≤ 1）で表すことができるものであるが、以前本発明者が明らかにしたようにAl<sub>0.1</sub>Nをバッファ層とするよりも、Ga<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>Nをバッファ層とする方が結晶性が好ましく、最も好ましいのはGa<sub>0.9</sub>Nのバッファ層である。バッファ層の成長温度は通常200℃～900℃の低温である。例えばMOCVD法においては600℃前後であるが、MBE法ではそれ以下の温度で成長させることができる。

【0011】多層膜層はそれぞれGa<sub>0.9</sub>N結晶膜とAl<sub>0.1</sub>N結晶膜とを積層したものである。これ以外の材料では結晶性良く成長できない。成長温度は、窒化ガリウム系化合物半導体結晶を成長させる際の温度と同一温度で形成できる。また、Ga<sub>0.9</sub>N層およびAl<sub>0.1</sub>N層はそれぞれ10～3000オングストロームの膜厚で2層以上積層し、通常は20～500オングストローム前後の膜厚で10～100層積層する。多層膜の総膜厚が20オングストロームより薄いと、後に述べる格子欠陥を止めることが困難であり、また、それぞれの膜厚が3000オングストロームより大きいと、その多層膜層の結晶性が悪くなる傾向にある。それぞれの層の厚さは同一であっても異なってもよい。さらに多層膜層は前述したように、窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる途中であればどの層中に形成してもよく、例えば、バッファ層の上、n型層の中、n型層の上、p型層の中等に形成することができる。

【0012】

【作用】本発明の多層膜層の作用について説明する。サファイア基板（C面）と例えばGa<sub>0.9</sub>Nとは格子定数が約16%もずれている。Al<sub>0.1</sub>Nに至ってはそのズレがさらに大きい。この格子定数の違いによりサファイア基板と

4

Ga<sub>0.9</sub>N層との間に大きな歪が発生する。さらにこの歪によりGa<sub>0.9</sub>N層中に格子欠陥ができ、この欠陥がGa<sub>0.9</sub>N成長中最後まで連続して走っていく。このためこの連続してできる欠陥を、途中で異なる薄膜材料を積層することにより、ここで止めることができる作用を有するのが本発明の多層膜層である。

【0013】また、図1に本発明の結晶成長方法の一実施例によって得られる素子の断面図を示す。この図はサファイア基板上にGa<sub>0.9</sub>N層、Siをドーピングしたn型Ga<sub>0.9</sub>N層、SiをドーピングしながらAl<sub>0.1</sub>NとGa<sub>0.9</sub>Nの薄膜を積層したn型多層膜層、Mgをドーピングしたp型Ga<sub>0.9</sub>N層を順に積層したもので、この多層膜層によって前記格子欠陥をn型Ga<sub>0.9</sub>N層で止めることができ、結晶性に優れたp型Ga<sub>0.9</sub>N層が得られるため、優れた特性のp-n接合が実現できる。

【0014】

【実施例】以下実施例で本発明の結晶成長方法を詳説する。

【実施例1】

① まず良く洗浄したサファイア基板を反応容器内のセプターに設置する。容器内を真空排気した後、水素ガスを流しながら基板を1050℃で、20分間加熱し、表面の酸化物を除去した。その後、温度を500℃にまで冷却し、500℃においてGa源としてTMGガス、N源としてアンモニアガス、キャリアガスとして水素ガスを流しながら、Ga<sub>0.9</sub>Nバッファ層を200オングストロームの膜厚で成長した。

② 次にTMGガスのみを止め、温度を1030℃にまで上昇させた後、再びTMGガス、SiH<sub>4</sub>（モノシラン）ガスを流し、Siドーピングn型Ga<sub>0.9</sub>N層を4μmの膜厚で成長した。

③ 次に、TMGガスを止め、Al源としてTMAガスを流しAl<sub>0.1</sub>N層を100オングストローム成長させた後、TMAガスを止め、再びTMGガスを流しGa<sub>0.9</sub>N層を同じく100オングストローム成長させた。この操作を交互に15回繰り返し、Al<sub>0.1</sub>N層15層とGa<sub>0.9</sub>N層15層とからなるSiドーピングの多層膜層を成長した。

④ SiH<sub>4</sub>ガス、Al<sub>0.1</sub>Nガスを止め、新たにCp<sub>2</sub>Mgガスを流しながら、引き続き多層膜層の上にMgドーピングp型Ga<sub>0.9</sub>N層を0.5μmの厚さで成長させ、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を有する素子を得た。

【0018】【比較例1】③において多層膜層を成長しない他は実施例1と同様にして窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を有する素子を得た。

【0019】このようにして得られた実施例1と比較例1との素子の、窒化ガリウム系化合物半導体結晶の結晶性を評価するため以下の試験を行った。

【0020】まず、p型層にHe-Cdレーザーを照射

5

して、フォトルミネッセンス測定を行い、その結果を図2に示す。この図に示すように、実施例1で得られた素子の方が明らかにその450nmにおける青色発光強度が大きく、p型層のGaNの結晶性が優れていることが分かる。

【0021】次に、p型層のダブルクリスタルX線ロッキングカーブを測定し、その半値幅(FWHM: full width at half-maximum)を求めた。FWHMは小さいほどその結晶性が優れていると見なすことができる。その結果、実施例1の素子は3分であったのに対し、比較例10のそれは5分であった。

【0022】さらに、得られた素子をダイシングにより0.5mm角のチップにした後、常法に従って、p型層とn型層から電極を取り出しリードフレームにセットして樹脂モールドを施すことにより、青色発光ダイオード(LED)を作製し、発光させた。その結果、順方向電流20mAにおいて、実施例1の素子より得られたLEDの発光出力は70μWであったのに対し、比較例1のそれは35μAにしかすぎなかった。また順方向電圧も実施例1のLEDは4Vであったのに対し、比較例のそれは20Vであった。

【0023】【実施例2】③の工程において、AlN層、およびGaN層をそれぞれ200オングストロームの膜厚で2層ずつ積層する他は、実施例1と同様にして、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を有する素子を得た。

【0024】この素子も、フォトルミネッセンス測定、FWHM測定、青色発光ダイオードと同様にして結晶性の評価を行ったところ、実施例1で得られた素子とほぼ同一の結果が得られた。

【0025】【実施例3】③の工程において、AlN層、およびGaN層をそれぞれ50オングストロームの膜厚で10層ずつ積層する他は、実施例1と同様にして、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を有する素子を得た。

【0026】この素子も、フォトルミネッセンス測定、FWHM測定、青色発光ダイオードと同様にして結晶性の評価を行ったところ、実施例1で得られた素子とほぼ同一の結果が得られた。

6

【0027】【実施例4】①の工程の後、TMGガスを止め、温度を1030℃まで上昇させ、引き続き同様にして、③の工程を行い、バッファ層の上に多層膜層を③と同様に形成する他は実施例1と同様にして、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を有する素子を得た。(①-③-②-④の順)

【0028】この素子も、フォトルミネッセンス測定、FWHM測定、青色発光ダイオードと同様にして結晶性の評価を行ったところ、実施例1で得られた素子とほぼ同一の結果が得られた。

【0029】【実施例5】①において、GaNバッファ層に代えて、バッファ層にAlNバッファ層を200オングストロームの膜厚で成長する他は、実施例1と同様にして、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を有する素子を得た。

【0030】この素子も、同様にして結晶性の評価を行ったところ、フォトルミネッセンス強度は実施例1で得られたものより10%低下、FWHMは3.8分、青色発光ダイオードの発光出力63μW、順方向電圧6Vと実施例1で得られたものよりも若干悪かった。

【0031】

【発明の効果】本発明の製造方法は、まずバッファ層により、その上に成長する窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性を整え、さらに格子定数のズレにより発生するその結晶の格子欠陥を、多層膜層で止めることができるため、積層した結晶の結晶性を格段に向上させることができる。

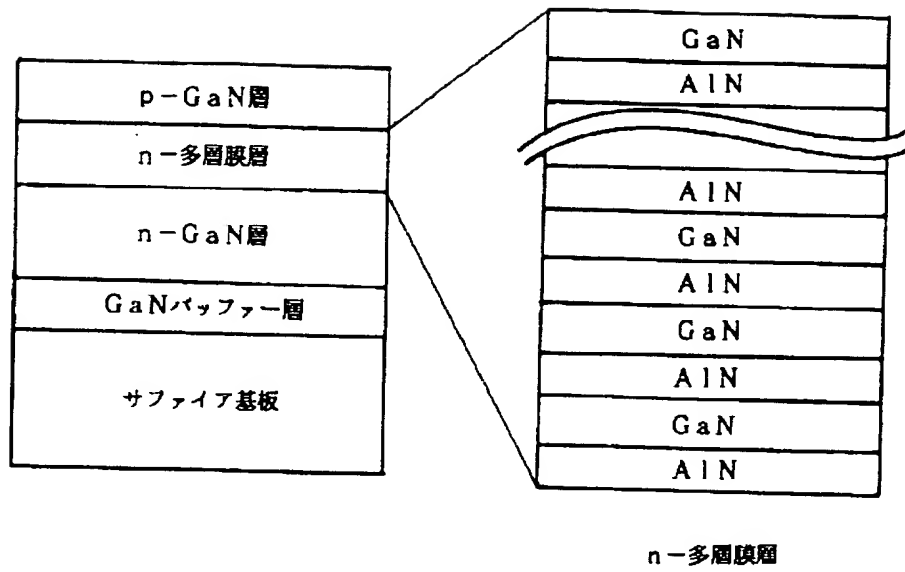
【0032】以上説明したように、本発明の製造方法によると窒化ガリウム系化合物半導体層の結晶性が格段に向上する。そのため、本発明の方法によって得られた素子は、今まで実用化できなかった青色発光ダイオード、青色発光レーザー等の青色発光デバイス等の実用化に向けて、産業上のメリットは多大なものがある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の結晶成長方法の一実施例による素子の断面を表す模式図。

【図2】 本発明の結晶成長方法の一実施例による素子と従来法による素子とのフォトルミネッセンス測定による発光強度を比較して示す図。

【図1】



【図2】

